

Дәріс. 8. Гетерогенді катализ реакциясының кинетикасы және теориялары, Ленгмюрдің адсорбциялық теориясы, полимолекулалық адсорбция теориясы.

Дәрістің мақсаты: Гетерогенді катализ реакциясының кинетикасын зерттеу. Катализдегі ең маңызды теория полимолекулалық адсорбция БЭТ әдісінің мәнін түсіну және осы теория арқылы тасымалдағыштар мен катализатордың меншікті беттік ауданын есептеуді үйрену.

Гетерогенді катализдік реакция күрделі реакцияға жатады. Мұндай реакциялар қатты катализатордың бетінде өтетіндіктен гетерогенді реакциялардың (катализаторсыз) барлық заңдылықтарына бағынады.

Катализатор қатты, ал реакцияласатын зат газ күйінде болатын реакцияны қарастырайық. Егер түзілетін өнімдер реакция жылдамдығына әсер етпейді (реакцияны тежемейді) деп есептесек, онда реакцияның жылдамдығын мына теңдеумен өрнектейміз:

$$W = \frac{dx}{dt} \frac{1}{S}, \quad (4.6)$$

мұнда S - катализатордың беті.

Химиялық кинетиканың негізгі постулаты бойынша, гетерогенді реакцияның жылдамдығы реакцияласатын заттың қатты фаза бетінің бірлігіндегі беттік концентрациясына тура пропорционал, ал беттік концентрация беттің ауданына (σ) тура пропорционал, яғни

$$W = K' \sigma, \quad (4.7)$$

мұнда K' - жылдамдық константасы. Енді (4.6) және (4.7) - теңдеулерді теңестірсек мына теңдеуді аламыз:

$$\frac{dx}{dt} \frac{1}{S} = K' \sigma \quad \text{немесе} \quad \frac{dx}{dt} = SK' \sigma = K \sigma, \quad \text{мұнда } K = S \cdot K'.$$

Осыдан

$$\frac{dx}{dt} = K \sigma \quad (4.8)$$

Бұл (4.8) - теңдеу газ фазада жүретін гетерогенді катализдік реакцияның жылдамдығының теңдеуі.

Сөйтіп, реакцияның жылдамдығы әрекеттесетін заттар адсорбцияланған катализатор бетінің ауданына тура пропорционал болатынын көреміз.

Адсорбцияланған бетті әртүрлі әдістермен табуға болады, бірақ ең ыңғайлы әдіс Ленгмюрдің адсорбция теңдеуін қолданып табу.

Ленгмюр жалпы теориясы

Теорияның негізгі қағидалары мынадай.

1. Катализатор бетіндегі активті центрлердің саны шектеулі.
2. Әр активті центрге тек бір молекула адсорбцияланады.
3. Катализатор беті біркелкі және активті центрлердің энергиялары бірдей.
4. Адсорбцияланған молекулалардың бір - біріне әсері жоқ.
5. Адсорбаттың адсорбцияланған молекулалары оның адсорбцияланбаған молекулаларымен динамикалық тепе - теңдікте болады.

Адсорбция жылдамдығы:

$$W_1 = K_1 P(1 - \sigma),$$

мұнда $(1 - \sigma)$ - беттің бос (адсорбцияға ұшырамаған) бөлігі; P - жүйедегі газдың қысымы.

Десорбция жылдамдығы:

$$W_2 = K_2 \sigma$$

Тепе - теңдік күйде $W_1 = W_2$ немесе $K_1 P(1 - \sigma) = K_2 \sigma$, сонда

$$\sigma = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P} \quad (4.9)$$

Енді теңдеудің алымын да, бөлімін де K_2 - ге бөліп, $\frac{K_1}{K_2} = B$ десек (4.9)-теңдеуден Ленгмюрдің изотерма теңдеуін аламыз:

$$\sigma = \frac{BP}{1 + BP}, \quad (4.10)$$

мұнда B - адсорбциялық коэффициент.

$$\frac{K_1}{K_2} = K$$

Ал K (К - тепе - теңдік константасы), К-ны белгілі

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

теңдеуінен табуға болады.

Жоғарыдағы (4.10) - теңдеуді талдап, шекті екі жағдайын қарастырайық.

1. Қысымның (P) аз мөлшерінде $\sigma \ll 1$ және $B \ll 1$, сонда (4.10) - теңдеу мына түрге келеді:

$$\sigma = BP, (4.11)$$

бұл сызықты адсорбция теңдеуі деп аталады.

2. Қысымның жоғары мәндерінде $\sigma \gg 1$ және $B \gg 1$, сонда (4.10) - теңдеу: $\sigma = 1$ (4.12), бұл Ленгмюр теңдеуінің асимптотасы.

Жылдамдық константасын есептейтін формуланы табайық. Ол үшін $\frac{dx}{dt} = K\sigma$ теңдеуіне (4.6- теңдеу) σ - ның 1) және 2) жағдайлардағы мәндерін қоямыз:

1) адсорбция аз (P төмен) болған жағдайда

$$\frac{dx}{dt} = KPB = KB = K^* / = K^* P (4.13)$$

(1 - реттіліктің теңдеуі).

Қысымды (P) идеал газдар теңдеуінен табамыз:

$$PV = \Delta nRT, \Delta n = n_0 - n_x, P = \frac{n_0 - n_x}{V} \cdot RT (4.14)$$

Сонда $\frac{dx}{dt} = \frac{n_0 - n_x}{V} \cdot RT \cdot K^*$, айнымалыларды бөліп жазсақ:

$$\frac{dx}{n_0 - n_x} = \frac{RT}{V} \cdot K^* dt$$

Алынған теңдеуді интегралдасақ:

$$-\ln\left(\frac{n_0 - n_x}{n_0}\right) = \frac{RT}{V} \cdot K^* \cdot t + C, \quad c=0 \text{ десек, бұдан } K^* = \frac{1}{t} \frac{V}{RT} \ln \frac{n_0}{n_0 - n_x} (4.15)$$

Бұл (4.15) - теңдеумен реакцияның байқалмалы жылдамдық константасы есептеледі.

2) адсорбция көп (P жоғары) болған жағдайда

$$\sigma = 1 \text{ және } \frac{dx}{dt} = K \text{ немесе } \frac{dx}{dt} = KP^0 (4.16)$$

демек, бұл жағдайда реакция нөлінші реттілікті, ал Р-ның орташа мәндерінде реакцияның реттілігі бөлшек сандарға тең болады. Реакцияның реттілігі газ фазасында өтетін гетерогенді катализдік реакция үшін 0 -ден 1-ге өзгеруі мүмкін.

$\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ - тәуелділігі бойынша байқалмалы (немесе тәжірибелік)

активтену энергиясын (E_a^*) табуға болады. $E_a^* = E_a^{шын} - \Delta H_{адс}$ теңдеуі шын және тәжірибелік активтену энергиялары арасындағы байланысты береді.

$\Delta H_{адс}$ -ты эксперименталды жолмен анықтау мүмкін емес, сондықтан гетерогенді катализдік реакцияның шын активтену энергиясын ($E_a^{шын}$) іс жүзінде анықтау қиынға түседі.

Полимолекулалық адсорбция БЭТ теориясы.

Эксперименттік техниканың дамуы табиғаты әртүрлі адсорбенттерді зерттеуге және қысымдардың кең аралығында адсорбция изотермаларын алуға мүмкіндік туғызды. Алынған әртүрлі изотермалардың бір теңдеу арқылы сандық сипаттамасы Брунауэр, Эммет және Теллер (БЭТ) еңбектерінде келтірілді. БЭТ теориясы практикада адсорбцияланған заттың мөлшері мен адсорбенттің меншікті бетін анықтау үшін қолданылады. Теорияның негізгі қағидалары:

1. Адсорбция көп қабатты;
2. Адсорбаттың бірінші қабаты адсорбат пен адсорбент арасындағы ван-дер-ваальс күштерінің әсерінен түзіледі. Кейінгі қабаттар – кинетикалық энергиясы Q_L шамасынан аз бу молекулаларының конденсация нәтижесінде түзіледі;
3. Бірінші қабат толық түзілмесе де, кейінгі қабаттар құрыла береді.

Мұндай күрделі құрылымды адсорбциялық қабыршықтың әр қабаты үшін сорбция-десорбция тепе-теңдігін қарастырып, адсорбцияланған заттың жалпы көлеміне көшіп адсорбцияның изотермасы шығарылды:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0} \right]}$$

мұндағы $c \approx \exp[(q_a)/RT]$, q_a – адсорбция жылулығы.

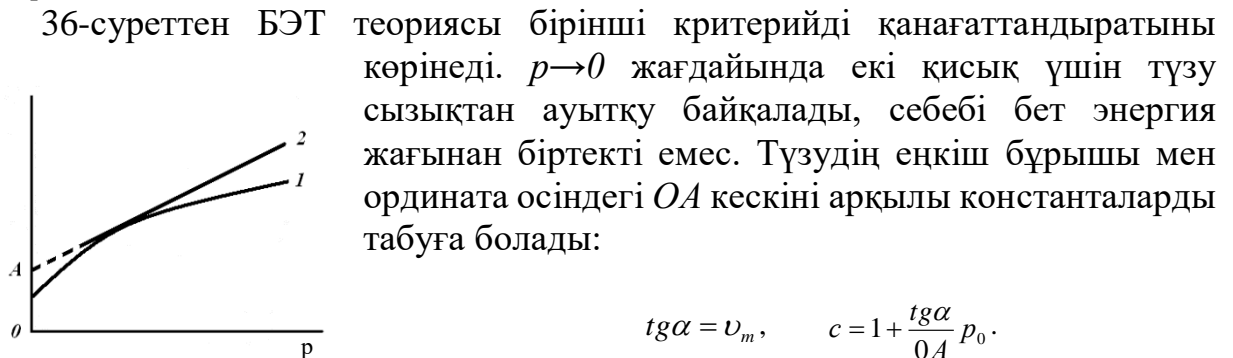
Бұл адсорбция теңдеуінде, Ленгмюр теңдеуіндегідей екі белгісіз константа бар.

БЭТ теңдеуін үш критерий бойынша тексеру үшін теңдеуді сызықты күйге келтірейік.

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{p_0}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} p.$$

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p} = f(p) \quad \text{координаталарына келтірілген тәжірибелік мәліметтер әртүрлі}$$

изотермалар үшін түзу сызық береді (36-сурет). Суретте Ленгмюр координаталарындағы түзу де келтірілген.



36-сурет. Ленгмюр (1) және БЭТ (2) изотермаларын түзуге айналдыру

36-суреттен БЭТ теориясы бірінші критерийді қанағаттандыратыны көрінеді. $p \rightarrow 0$ жағдайында екі қисық үшін түзу сызықтан ауытқу байқалады, себебі бет энергия жағынан біртекті емес. Түзудің еңкіш бұрышы мен ордината осіндегі OA кескіні арқылы константаларды табуға болады:

$$\operatorname{tg} \alpha = v_m, \quad c = 1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{OA} p_0.$$

Екінші критерийді тексеру үшін эксперименттік нәтижелер арқылы табылған v_m , c мәндерін басқа тәуелсіз тәсілмен есептелген мәндерге сәйкестендіру керек. Тығыз моноқабат үшін

$$v_m = 22400 s_0 \beta / NA_0$$

мұндағы β – молекулалардың орналасуын ескеретін геометриялық фактор. Осы теңдеу арқылы есептелген тұрақты шамалар эксперименттік шамаларға толығымен сәйкес келді.

Бұл теория үшінші критерийді де қанағаттандырады, себебі әртүрлі температурада анықталған v_m мәндері бір-біріне жақын болды.

БЭТ теориясының тағы бір артықшылығы: изотермалардың барлық түрін жақсы түсіндіреді.

БЭТ теориясы әртүрлі изотермаларды қалай сипаттайтынын қарастырайық. Аз қысымдарда $p/p_0 \ll 1$, БЭТ изотермасының теңдеуін p_0 бөлгенде,

$$v = \frac{v_m c / p_0 p}{1 + c / p_0 p}$$

теңдеуі алынып, $c/p_0 = K$ қойсақ, толығымен Ленгмюр теңдеуіне айналады. Яғни БЭТ теңдеуі I-типтегі изотермаларды сипаттайды.

p/p_0 артуымен БЭТ теңдеуіндегі алымы өседі, егер $c > 1$ болса, бөлімі бірінші жақшаның есебінен өседі, кейін екінші жақшаның есебінен азаяды. Нәтижесінде II-типтегі S-тәрізді изотерма алынады.

Егер $c > 1$, p/p_0 артуымен теңдеу бөлімі біркелкі өседі және v шамасының артуы III-типтегі қисықтарға әкеледі.

Капиллярлы конденсация туралы түсініктерді ескере отырып, авторлар IV- және V-типтегі қисықтарды сипаттайтын үлкен де күрделі теңдеу шығарады.

Теорияның ары қарай дамуымен авторлар реалды кеуектерде моноқабаттардың саны шексіз емес екенін, яғни n санымен шектелетінін ескеріп, үш белгісіз константасы бар өрнекті табады:

$$v = \frac{v_m c x}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}},$$

мұндағы $x = p/p_0$. Бұл теңдеуге $n = 1$ шамасын қойсақ, тағы Ленгмюр теңдеуіне келуге болады.

БЭТ теориясының тағы бір артықшылығы: изотермалардың барлық түрін жақсы түсіндіреді.

БЭТ теориясының барлық критерийді қанағаттандыруына қарамастан кемшіліктері бар:

I. Теория беттің энергиялық біртекті емес екенін ескермейді, және барлық бет үшін $E = \text{const}$ деп қабылдайды. Осы жағдай төмен p түзу сызықтан ауытқуын түсіндіреді, яғни теорияны $p > 0,05p_0$ шарты орындалғанда қолдануға болады.

II. p үлкен мәндерінде теорияны (капиллярлы конденсацияны ескермегенде) $p/p_0 > 0,3$ жағдайында қолдануға болмайды. Яғни БЭТ теориясы $0,05 < p/p_0 < 0,3$ шартында ғана қолданылады.

III. Конденсация туралы түсініктерге негізделген БЭТ теориясы будың адсорбциясын сипаттайды, ал газдың адсорбциясын бейнелеуге қолайсыз.

IV. Теория бойынша әр қабаттың ауданы бірдей деп қабылданады. Әдетте кеуектердегі қабат санының артуымен аудан азаяды.

V. Теория бойынша, беттік қабаттағы бір молекуланың ауданы – тұрақты және беттік қабаттың агрегаттық күйінің өзгеру мүмкіндігі ескерілмейді.

Бақылау сұрақтары:

- 1) БЭТ адсорбция теориясының негізгі күйі қандай?
- 2) БЭТ адсорбция теңдеуінің негізгі артықшылықтары немен байланысты?
- 3) БЭТ адсорбция теңдеуінің каталитикалық реакцияларда қалай қолдануға болады?

Әдебиеттер:

- 1) Товбин Ю. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – Litres, 2022.-613с.
- 2) Маматов Ж. К. исследование изотерм адсорбции в рамках полимолекулярной теории бэт и термодинамика взаимодействия полимер-растворитель //Universum: химия и биология. – 2021. – №. 10-2 (88). – С. 67-70.
- 3) Комаров В. С., Бесараб С. В. Определение удельной поверхности по адсорбции азота и сопоставление ее с геометрической поверхностью

твёрдого тела //Известия Национальной академии наук Беларуси.
Серия химических наук. – 2016. – №. 1. – С. 23-26.